

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/070822 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08L**  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00558  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Februar 2003 (20.02.2003)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
102 07 859.9 20. Februar 2002 (20.02.2002) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **NOVALED GMBH** [DE/DE]; Zellescher Weg 17,  
01069 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; Lippert, Stachow, Schmidt &  
Partner, Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WERNER, Ansgar**  
[DE/DE]; Altenberger Str. 20, 01277 Dresden (DE).  
**PFEIFFER, Martin** [DE/DE]; Scharfenberger Str. 1,  
01139 Dresden (DE). **FRITZ, Torsten** [DE/DE]; Franken-  
bergstr. 6, 01159 Dresden (DE). **LEO, Karl** [CN/DE];  
Hermannstr. 5, 01219 Dresden (DE).

(54) Title: DOPED ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: DOTIERTES ORGANISCHES HALBLEITERMATERIAL SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTEL-  
LUNG

(57) Abstract: The invention relates to a doped organic semiconductor material with increased charge carrier density and more effective charge carrier mobility, which may be obtained by doping an organic semiconductor material with a chemical compound comprising one or several organic molecular groups (A) and at least one further compound partner (B). The desired doping effect is achieved after cleavage of at least one organic molecular group (A) from the chemical compound by means of at least one organic molecular group (A) or by means of the product of a reaction of at least one molecular group (A) with another atom or molecule. A method for production thereof is disclosed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, erhältlich durch Dotierung eines organischen Halbleitermaterials mit einer chemischen Verbindung, bestehend aus einer oder mehreren organischen molekularen Gruppen A mit mindestens einem weiteren Verbindungspartner B, wobei die gewünschte Dotierwirkung nach Abspaltung mindestens einer organischen molekularen Gruppe A aus der der chemischen Verbindung durch wenigstens eine organische molekulare Gruppe A oder durch das Produkt einer Reaktion wenigstens einer molekularen Gruppe A mit einem anderen Atom oder Molekül erhalten wird. Ein Verfahren zur Herstellung ist beschrieben.



WO 03/070822 A2

## **Dotiertes organisches Halbleitermaterial sowie Verfahren zu dessen Herstellung**

### **Beschreibung**

Die Erfindung betrifft dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit nach Anspruch 1, ein Verfahren zur Herstellung des dotierten organischen Halbleitermaterials nach Anspruch 48 sowie die Verwendung des Halbleitermaterials.

Seit der Demonstration von organischen Leuchtdioden und Solarzellen 1989 [C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)] sind aus organischen Dünnschichten aufgebaute Bauelemente Gegenstand intensiver Forschung. Derartige Schichten besitzen vorteilhafte Eigenschaften für die genannten Anwendungen, wie z.B. effiziente Elektrolumineszenz für organische Leuchtdioden, hohe Absorptionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichtes für organische Solarzellen, preisgünstige Herstellung der Materialien und Fertigung der Bauelemente für einfachste elektronische Schaltungen, u.a. Kommerzielle Bedeutung hat bereits der Einsatz organischer Leuchtdioden für Displayanwendungen.

Die Leistungsmerkmale (opto-) elektronischer mehrschichtiger Bauelemente werden unter anderem von der Fähigkeit der Schichten zum Transport der Ladungsträger bestimmt. Im Falle von Leuchtdioden hängen die ohmschen Verluste in den Ladungstransportschichten beim Betrieb mit der Leitfähigkeit zusammen, was einerseits direkten Einfluss auf die benötigte Betriebsspannung hat, andererseits aber auch die thermische Belastung des Bauelements bestimmt. Weiterhin kommt es in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration der organischen Schichten zu einer Bandverbiegung in der Nähe eines Metallkontakts, die die Injektion von Ladungsträgern erleichtert und damit den Kontaktwiderstand verringern kann. Ähnliche Überlegungen führen auch für organische Solarzellen zu dem Schluss, dass deren Effizienz auch durch die Transporteigenschaften für Ladungsträger bestimmt ist.

Durch Dotierung von Löchertransportschichten mit einem geeigneten Akzeptormaterial (p-Dotierung) bzw. von Elektronentransportschichten mit einem Donatormaterial (n-Dotierung) kann die Ladungsträgerdichte in organischen Festkörpern (und damit die Leitfähigkeit) beträchtlich erhöht werden. Darüber hinaus sind in Analogie zur Erfahrung mit anorganischen Halbleitern Anwendungen zu erwarten, die gerade auf Verwendung von p- und n-dotierten

Schichten in einem Bauelement beruhen und anders nicht denkbar wären. In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der Löchertransportschicht durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der Elektronentransportschicht durch Beimischung von donatorartigen Molekülen) in organischen Leuchtdioden beschrieben.

Folgende Ansätze sind bisher für die Verbesserung der Leitfähigkeit von organischen aufgedampften Schichten bekannt:

1. Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch
  - a) Verwendung von Elektronentransportschichten bestehend aus organischen Radikalen (US 5,811,833),
  - b) Erzeugung hochgeordneter Schichten, die eine optimale Überlappung der pi-Orbitale der Moleküle erlauben,
2. Erhöhung der Dichte der beweglichen Ladungsträger durch
  - a) Reinigung und schonende Behandlung der Materialien, um die Ausbildung von Ladungsträgerhaftstellen zu vermeiden,
  - b) Dotierung organischer Schichten mittels
    - aa) anorganischer Materialien (Gase, Alkaliatome Patent US 6,013,384 (J. Kido et al.); J. Kido et al., Appl. Phys. Lett. 73, 2866 (1998)),
    - bb) organische Materialien (TNCQ (M. Maitrot et al., J. Appl. Phys., 60 (7), 2396-2400 (1986)), F4TCNQ (M. Pfeiffer et al., Appl. Phys. Lett., 73 (22), 3202 (1998)), BEDT-TTF (A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000)))

Dotierte organische Ladungstransportschichten wurden bereits erfolgreich zur Verbesserung von organischen Leuchtdioden eingesetzt. Durch Dotierung der Löchertransportschicht mit dem Akzeptormaterial F4TCNQ erzielt man eine drastische Reduzierung der Betriebsspannung der Leuchtdiode (X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett., 78 (4), 410 (2001)). Ein ähnlicher Erfolg ist durch die Dotierung der elektronentransportierenden Schicht mit Cs oder Li zu erzielen (J. Kido et al., Appl. Phys. Lett., 73 (20), 2866 (1998); J.-S. Huang et al., Appl. Phys. Lett., 80, 139 (2002)).

Die elektrische Dotierung mit anorganischen Materialien leidet an dem Mangel, dass die verwendeten Atome bzw. Moleküle aufgrund ihrer geringen Größe leicht im Bauelement

diffundieren können und somit eine definierte Herstellung z.B. scharfer Übergänge von p-dotierten zu n-dotierten Gebieten erschweren. Diffusion spielt demgegenüber bei Verwendung großer organischer Moleküle als Dotanden eine untergeordnete Rolle. Beeinträchtigt wird deren Einsatz jedoch durch den Umstand, dass potentielle Dotiermoleküle sich durch extreme Werte der Elektronenaffinität für die p-Dotierung bzw. des Ionisationspotentials für die n-Dotierung auszeichnen müssen. Damit geht eine abnehmende chemische Stabilität der Moleküle einher.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, eine Lösung zur Überwindung der erwähnten chemischen Instabilität von effizienten Dotiermolekülen und die Herstellung damit dotierter Schichten anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 genannten Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Die Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren mit den im Anspruch 48 genannten Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Varianten des Verfahrens sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Bei der Erfindung werden organische Moleküle verwendet, die, im neutralen Zustand zwar instabil, jedoch als geladenes Kation oder Anion oder in Verbindung mit einem kovalenten Verbindungspartner stabil vorliegen. Diese geladenen Moleküle werden in situ aus einer Vorläuferverbindung hergestellt, die vor, während oder nach dem Aufdampfprozess in das gewünschte geladene Molekül umgewandelt wird. Ohne Beschränkung darauf kann eine solche Verbindung z.B. ein organisches Salz oder ein Metallkomplex sein. Auch der instabile Dotand kann in situ aus einer stabilen Vorläufersubstanz erzeugt werden.

Bisher wurde das verwendete Dotiermolekül im neutralen Zustand in die zu dotierende Schicht eingebracht, um dann nach einem Ladungsübertrag auf die Matrix als Anion oder Kation vorzuliegen. Die Verwendung des neutralen Moleküls ist damit nur ein Zwischenschritt zur Herbeiführung des Ladungsübergangs. Die damit verbundenen, schon beschriebenen Stabilitätsprobleme lassen sich erfindungsgemäß durch die Verwendung eines bereits ionisierten, stabilen Moleküls als Dotand vermeiden.

Wenn nötig, finden zur Unterstützung der Dissoziation der Vorläuferverbindung weitere Verfahren Anwendung. Diese führen die notwendige Energie zur Aufspaltung der Verbindung

zu, oder bewirken eine chemische Reaktion mit dem unerwünschten Rest der Vorläuferverbindung, so dass er nicht in die Schicht gelangt, oder sich aus dieser leichter entfernen lässt, oder die elektrischen Eigenschaften dieser Schicht nicht beeinträchtigt. Eine erfindungsgemäße vorteilhafte Lösung ist beispielsweise die Verwendung eines Lasers zur Verdampfung von Rhodamin B Chlorid, was zur überwiegenden Produktion von Rhodamin B Kationen führt.

Auch wenn die bisherige Beschreibung darauf abstellt, gemäß Anspruch 1 eine bereits geladene molekulare Gruppe abzuspalten, kann der Erfindungszweck auch dann erreicht werden, wenn zunächst ein neutrales Radikal aus der Verbindung gemäß Anspruch 1 erzeugt wird, das in situ hinreichend stabil ist, um in die Schicht eingebaut zu werden, und dieses in der Schicht einem Transfer des Radikalelektrons auf die Matrix bzw. einer Aufnahme eines weiteren Elektrons aus der Matrix unterliegt.

In US 5,811,833 wird eine Elektronentransportschicht, bestehend aus freien Radikalen, insbesondere Pentaphenylcyclopentadienyl, zum Einsatz in organischen Leuchtdioden beschrieben. In US 5,922,396 wird gezeigt, dass sich eine solche Schicht aus metallorganischen Verbindungen, insbesondere aus Dekaphenylgermanocen oder Dekaphenylplumbocen herstellen lässt (s.a. M. J. Heeg, J. Organometallic Chem., 346, 321 (1988)). US 5,811,833 und US 5,922,396 führen zu Schichten mit erhöhter mikroskopischer Ladungsträgerbeweglichkeit (bzw. der Transferraten im Hoppingprozess), da ein negativ geladenes Pentaphenylcyclopentadienyl-Molekül aromatischen Charakter hat, und so der Elektronentransfer auf ein benachbartes neutrales Pentaphenylcyclopentadienyl-Molekül durch die Überlappung der Pi-Elektronenorbitale der Phenylgruppen der beteiligten Moleküle verbessert wird. Die Erhöhung der Leitfähigkeit wird durch eine Erhöhung der mikroskopischen Ladungsträgerbeweglichkeit (bzw. der Transferraten im Hoppingprozess) erzielt. Im Gegensatz dazu wird erfindungsgemäß die Gleichgewichtsladungsträgerdichte erhöht, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Eine Diskriminierung ist beispielsweise durch Time-of-Flight (Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit), durch den Seebeck-Effekt oder den Feldeffekt (Messung der Ladungsträgerdichte) möglich.

Die Erfindung betrifft weiterhin den Einsatz der Dotiermoleküle in Mischschichten, die zusätzlich Materialien enthalten, um einen weiteren Zweck zu erreichen. Diese Zwecke können z.B. die Veränderung des Schichtwachstums, die Herstellung von interpenetrierenden

Netzwerken (C. J. Brabec et al., Adv. Mater., 11 (1), 15 (2001)), oder in organischen Leuchtdioden die Verbesserung der Quanteneffizienz der Lichtemission oder Veränderung der Farbe des emittierten Lichtes durch Hinzufügen eines Lumineszenzfarbstoffes betreffen.

Weiterhin ist es im Sinne der Erfindung, dass durch geeignete Auswahl des verwendeten Dotiermoleküls solche Zwecke schon durch Hinzufügen der Dotiermoleküle in die Schicht erreicht werden. Beispielsweise haben kationische Farbstoffe wie Rhodamin B oft eine hohe Lumineszenzquantenausbeute, die einen Einsatz als Lumineszenzfarbstoffe in organischen LED ermöglichen.

Schließlich umfasst diese Erfindung auch den Einsatz von Molekülen aus Anspruch 1 zur Dotierung von Polymerschichten. Solche Schichten werden typischerweise durch ein Spincoating Verfahren durch Abscheidung aus der Lösung hergestellt. Im Gegensatz zur bereits bekannten elektrochemischen Dotierung, bei der die Anionen und Kationen eines Salzes durch die angelegte Spannung zu den jeweiligen Kontakten gezogen werden und mithin beweglich sind, ermöglicht die vorliegende Erfindung entsprechend Anspruch 1 die Dotierung der Polymerschichten mit großen, nicht mobilen Molekülen.

Ein Ausführungsbeispiel zur Veranschaulichung der Erfindung besteht im Einsatz des Farbstoffmoleküls Rhodamin B Chlorid als Dotand. Stellt man eine Mischschicht aus Naphthalentetracarbonsäuredianhydrid (NTCDA) und Rhodamin B im Verhältnis (150:1) her, ergibt sich eine Leitfähigkeit von  $1e-5$  S/cm bei Raumtemperatur, was einer Zunahme um 4 Größenordnung gegenüber einer reinen NTCDA-Schicht entspricht. Die physikalische Erklärung dafür ist, dass Rhodamin B Chlorid- Moleküle während des Erhitzens in der Küvette in positiv geladene Rhodamin B Moleküle und negativ geladene Chlorid - Ionen zerfallen. Die geladenen Rhodamin B Moleküle werden in die Mischschicht eingebaut. Die zur Erhaltung der Ladungsneutralität der gesamten Schicht benötigten Elektronen verbleiben auf den NTCDA-Molekülen, da die Elektronenaffinität von NTCDA höher ist als die des Rhodamin B (3.2 eV, H. Meier, „Organic Semiconductors“, Verlag Chemie Weinheim, 1974, S. 425). Diese Elektronen füllen die niedrigsten nicht besetzten Orbitale des NTCDA und erhöhen so die Leitfähigkeit. Die erhöhte Dichte der Ladungsträger lässt sich beispielsweise durch Messungen des Seebeckkoeffizienten und des Feldeffekts feststellen. Feldeffektmessungen an einer Probe aus NTCDA dotiert mit Pyronin B (50:1) bestätigt die Präsenz von Elektronen als Majoritätsladungsträger mit einer Konzentration von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Aus Seebeckmessungen an

diesem System folgt ebenfalls n-Leitung, mit einem Seebeckkoeffizienten von  $-1,1 \text{ mV/K}$  und damit einer höheren Ladungsträgerkonzentration als bisher mit dotiertem NTCDA erreichbar war (A. Nollau et al., J. Appl. Phys., 87 (9), 4340 (2000)).

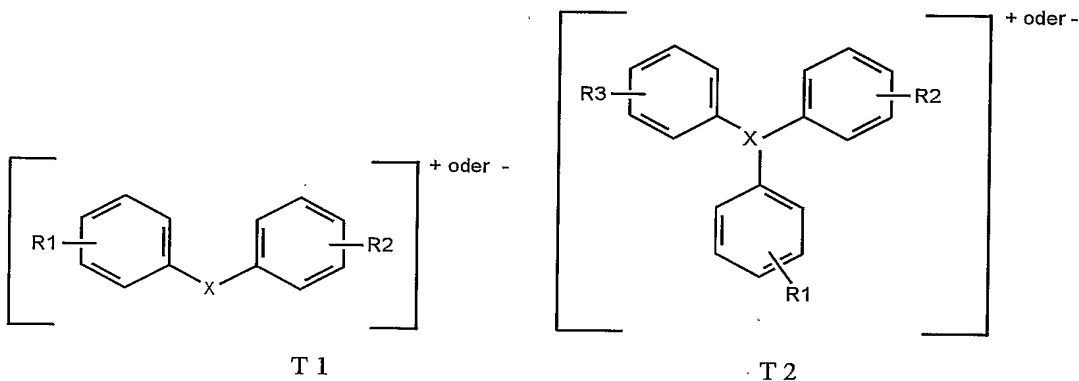
Präpariert man eine mit Rhodamin B dotierte Schicht aus C60 (Fulleren) (50:1) mit erhöhter Substrattemperatur, ergibt sich eine Leitfähigkeit von  $6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Dies ist zwei Größenordnungen größer als bei einer bei Raumtemperatur hergestellten Probe ( $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ). Die während des Aufdampfens zugeführte Wärme führt zu einer verstärkten Aufspaltung des Rhodamin B.

Die Dotierwirkung von Rhodamin B wurde auch für Matrizen aus MePTCDI (Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-N,N'-Dimethyl-Diimid) und PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid) nachgewiesen und ist somit unabhängig von der konkreten chemischen Struktur der Matrix.

Ein starker bekannter organischer Donor, Tetrathiafulvalene (TTF), hat ein Oxidationspotential von  $+0.35 \text{ V}$  gegen SCE (Y. Misaki et al., Adv. Mater. 8, 804 (1996)). Stärkere Donoren, d.h. Dotanden mit einem geringeren Oxidationspotential, sind instabil in Luft (G. C. Papavassiliou, A. Terzis, P. Delhaes, in: H. S. Nalwa (Ed.) Handbook of conductive molecules and polymers, Vol. 1: charge-transfer salts, fullerenes and photoconductors, John Wiley & Sons, Chichester, 1997). Rhodamin B hat ein Reduktionspotential von  $-0.545 \text{ V}$  gegen NHE (M. S. Chan, J. R. Bolton, Solar Energy, 24, 561 (1980)), d.h.  $-0.79 \text{ V}$  gegen SCE. Das Reduktionspotential des organischen Salzes Rhodamin B ist bestimmt durch das Reduktionspotential des Rhodamin B Kations. Dieser Wert ist gleich dem Oxidationspotential des neutralen Rhodamin B-Radikals. Folglich ist das Rhodamin B-Radikal ein stärkerer Donor als TTF. In der chemischen Verbindung Rhodamin B Chlorid ist dieser starke Donor Rhodamin B aber stabil. Während es also bisher möglich ist, Donoren mit einem Oxidationspotential größer  $+0.35 \text{ V}$  gegen SCE einzusetzen, erlaubt die hier beschriebene Erfindung die Dotierung mit Donoren, deren Oxidationspotential kleiner als  $+0.35 \text{ V}$  gegen SCE ist.

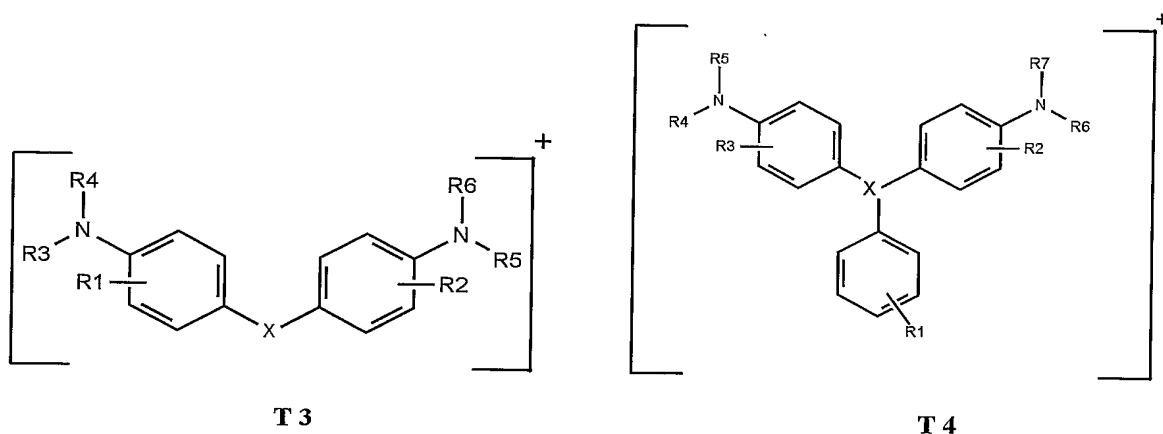
Chemisch stabile Verbindungen im Sinne des Anspruchs 1 sind zum Beispiel ionische Farbstoffe. Diese werden in der Photographie zur Sensibilisierung von z.B. AgBr verwendet. Die Elektronenaffinität von AgBr ist  $3.5 \text{ eV}$ . Farbstoffe, die AgBr durch Elektronenübertragung sensibilisieren können, sind ebenfalls als chemisch stabile Verbindungen zum Einsatz für Dotierung von organischen Halbleitermaterialien im Sinne des Anspruchs 1 geeignet.

Eine Unterklasse der ionischen Farbstoffe sind die Di- und Triphenylmethanfarbstoffe und deren bekannte Analogia der allgemeinen Struktur T 1 bzw. T 2

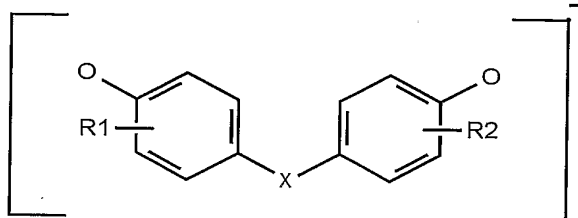


wobei X  $\text{CR}^4$ ,  $\text{SiR}^4$ ,  $\text{GeR}^4$ ,  $\text{SnR}^4$ ,  $\text{PbR}^4$ , N, P und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> geeignete, bekannte Substituenten sind, z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

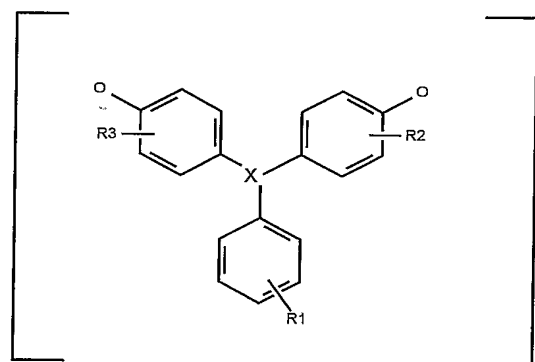
Häufig sind eine oder mehrere p-ständige Substitutionen der Phenylgruppen anzutreffen (T 3 bis T 6).







T 5



T 6

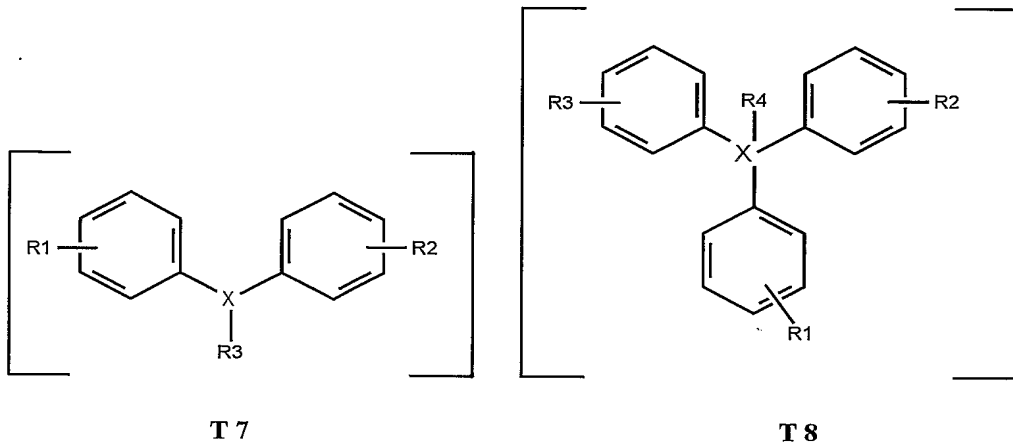
wobei X CR<sub>8</sub>, SiR<sub>8</sub>, GeR<sub>8</sub>, SnR<sub>8</sub>, PbR<sub>8</sub>, N, P und R<sub>1</sub> bis R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> geeignete, bekannte Substituenten sind, z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B.: Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

Beispiele für Diphenylmethan-Farbstoffe sind Auramin O (CI 655), oder Auramin G (CI 656).

Beispiele für Triphenylmethan-Farbstoffe sind Malachitgrün (CI 657), Türkisblau (CI 661), Fluorescein (CI 45350) oder Patentblau V (CI 712).

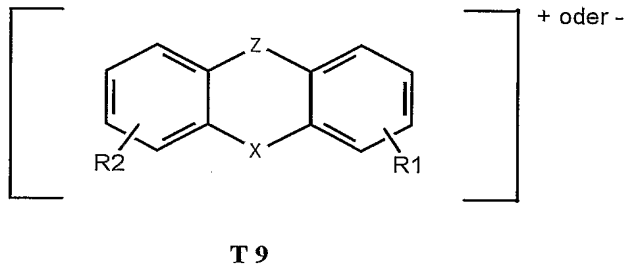
Der Vertreter der Triphenylmethan Farbstoffe Malachitgrün Chlorid erzeugt in einer NTCDA Matrix bei einem Dotierverhältnis von 1:122 eine Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Malachitgrün ist also als Verbindung im Sinne des Anspruchs 11 und insbesondere im Sinne der Unteransprüche 12 bis 22 geeignet, einen Dotiermolekül in situ zu erzeugen. Diese Eigenschaft wird durch die Valenzstruktur des zentralen Kohlenstoffatoms (4. Hauptgruppe) hervorgerufen. Andere bekannte Verbindungen dieses Strukturtyps mit Atomen der 4. Hauptgruppe als Zentralatom (Triarylsilyl, germyl, stannyl, plumbyl) sind demgemäß ebenfalls als Verbindung im Sinne der Ansprüche 1, 12 bis 22 geeignet. Verbindungen, in denen eine direkte Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen jeweils eines Phenylrings der Di- oder Triphenylamine besteht, sind in den Ansprüchen 23 bis 25 enthalten.

Die Dotierwirkung tritt auch bei Verwendung der Leukoformen (T 7 T 8) der ionischen Farbstoffe ein. Rhodamine B base wirkt auf eine PTCDA Matrix dotierend, zB kann eine Leitfähigkeit von  $7 \cdot 10^{-5}$  S/cm für eine 1:70 Dotierung.

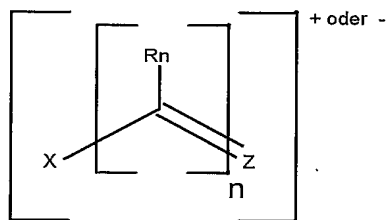


Eine weitere Gruppe von ionischen Farbstoffen sind die Xanthenfarbstoffe.

Das oben aufgeführte Rhodamin B ist ein Vertreter dieser Klasse. Pyronin B, Rhodamine 110 und Rhodamine 3B als weitere Vertreter dieser Materialklasse haben ebenfalls eine Dotierwirkung. Den Xanthenfarbstoffen ähnlich sind u.a. die Pyran-, Thiopyran-, Indamin-, Acridin-, Azin-, Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, die sich durch Substitutionen im mehrkernigen Heterozyklus unterscheiden. Aufgrund der ansonsten gleichen Struktur sind diese Farbstoffklassen (T 9) ebenfalls geeignete Verbindungen im Sinne der Ansprüche 1, 23 bis 26.



Farbstoffe, die auf einer Polymethin-Struktur



basieren, wirken ebenfalls als Dotand.

N, N'-Diethyl-cyanine und N,N'-Diethyl-thiacarbocyanine bewirken in einer NTCDA Matrix eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm (1:114 Dotierverhältnis) bzw.  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm (1:47 Dotierverhältnis). Diese beiden Farbstoffe sind jeweils ein Vertreter der Polymethin-Farbstoffe mit einer bestimmten Wahl von X und Z.

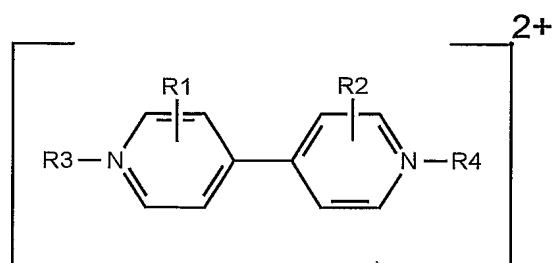
Die Leukobasen von ionischen Farbstoffen sind ebenfalls geeignete Verbindungen im Sinne der Ansprüche 1, 12 bis 26. Zum Beispiel ergibt Rhodamin B base in NTCD A eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm (1:70 Dotierverhältnis).

Da die Dotierwirkung nicht an die Farbstoffeigenschaft der ionischen Farbstoffe anknüpft, sondern vielmehr an ihrem Charakter als organisches Salz, wirken andere organische Salze ebenfalls als Verbindung im Sinne des Anspruchs 11. Organische Salze beruhen häufig auf geeigneten Heterocyclen (z.B. Pyridinium, Pyrrolium, Pyrylium, Thiazolium, Diazinium, Thininium, Diazolium, Thiadiazolium oder Dithiolium usw. einzeln oder als Teil eines mehrkernigen Heterozyklus) oder geeigneten Gruppen (z.B. Ammonium, Sulfonium, Phosphonium, Iodonium usw.).

Massenspektrometrische Untersuchungen im Falle von Pyronin B Chlorid zeigen, daß beim Verdampfen von Pyronin B unter anderem HCl und eine protonierte Form von Pyronin B mit der Massenzahl 324 entsteht. Offenbar werden die bei der Aufspaltung von Pyronin B Chlorid erzeugten Chlorradikale und neutrale Pyronin B – Radikale durch ein Proton abgesättigt. Diese Protonen werden von anderen Pyronin B Molekülen in der verdampfenden Substanz geliefert. Eine aufgedampfte Schicht von Pyronin B Chlorid ist zunächst farblos. Dies beweist die Bildung des neutralen Pyronin B. Unter Sauerstoffeinfluss färbt sich die Aufdampfschicht wieder rot, was der Bildung des Pyronin B Kation entspricht, d.h. die verdampfte Substanz wird unter Sauerstoffeinfluß oxidiert. Dieser Prozess findet in einer Mischschicht von Matrix und Dotanden ebenfalls statt. Aufdampfmischschichten aus Pyronin B chlorid und Tetracyanoquinodimethan sind sofort rot gefärbt, und die Präsenz von Tetracyanoquinodimethane Anionen ist durch UV/VIS und FTIR Spektroskopie nachweisbar.

## Patentansprüche

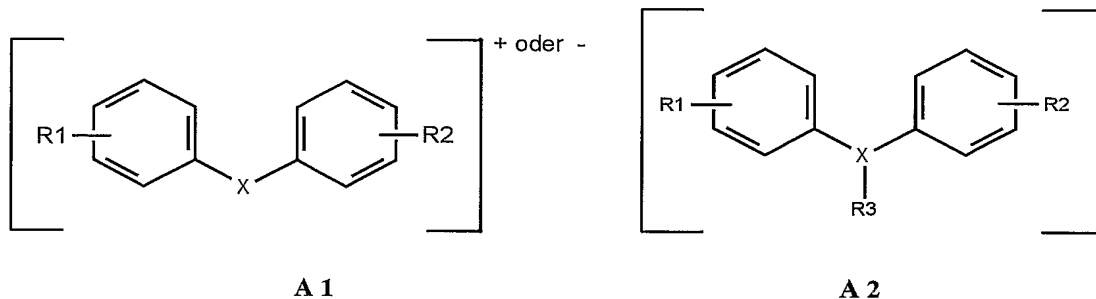
1. Dotiertes organisches Halbleitermaterial mit erhöhter Ladungsträgerdichte und effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, erhältlich durch Dotierung eines organischen Halbleitermaterials mit einer chemischen Verbindung, bestehend aus einer oder mehreren organischen molekularen Gruppen A mit mindestens einem weiteren Verbindungspartner B, wobei die gewünschte Dotierwirkung nach Abspaltung mindestens einer organischen molekularen Gruppe A aus der chemischen Verbindung durch wenigstens eine organische molekulare Gruppe A oder durch das Produkt einer Reaktion wenigstens einer molekularen Gruppe A mit einem anderen Atom oder Molekül erhalten wird.
2. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1, bei dem mindestens einer der weiteren Verbindungspartner B die gleiche molekulare Gruppe wie A ist.
3. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem der weitere Verbindungspartner B eine molekulare Gruppe, ein Atom oder ein Ion ist.
4. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die molekulare Gruppe A in der chemischen Verbindung als einfach oder mehrfach geladenes Kation oder Anion vorliegt.
5. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die molekulare Gruppe A auf einer oder mehreren Pyridiniumeinheiten beruht.
6. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach Anspruch 5, bei dem eine oder mehrere Pyridiniumeinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterocyclen auftreten.
7. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 5 und 6, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur



beruht, wobei: R1, R2, R3 und R4 z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B. Methoxy; Cyan; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

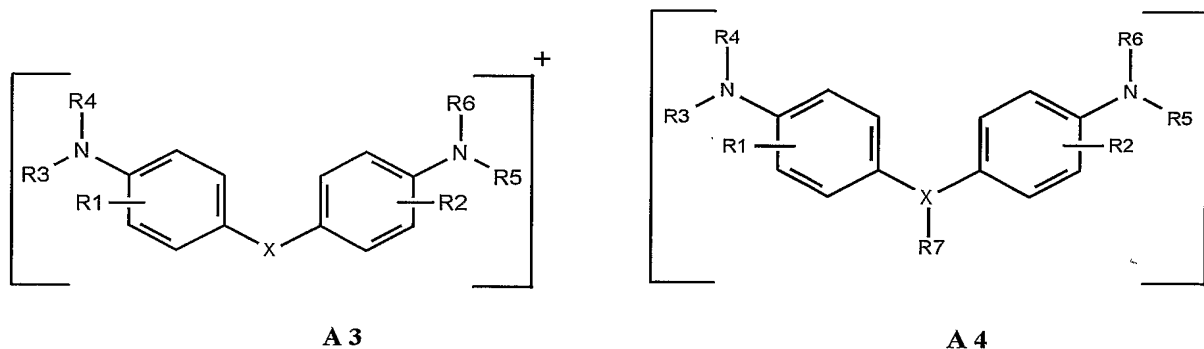
8. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die molekulare Gruppe A auf einer oder mehreren Pyrrolium-, Pyrylium-, Thiazolium-, Diazinium-, Thininium-, Diazolium-, Thiadiazolium-, Tetrazolium- oder Dithioliumeinheiten beruht.
9. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach Anspruch 5, bei dem eine oder mehrere Pyrrolium-, Pyrylium-, Diazinium-, Thininium-, Diazolium-, Thiazolium-, Thiadiazolium-, Tetrazolium- oder Dithioliumeinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterocyclen auftreten.
10. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die molekulare Gruppe A auf einer oder mehreren Boratabenzeneinheiten beruht.
11. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach Anspruch 10, bei dem eine oder mehrere Boratabenzeneinheiten als Teil eines oder mehrerer mehrkerniger Heterocyclen auftreten.
12. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die molekulare Gruppe A ein kationischer Farbstoff, ein anionischer Farbstoff oder ein anderes organisches Salz ist.

13. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 1 oder der entsprechenden Leukobase A 2



beruht, wobei: X  $\text{CR}^4$ ,  $\text{SiR}^4$ ,  $\text{GeR}^4$ ,  $\text{SnR}^4$ ,  $\text{PbR}^4$ , N, P und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

14. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 3 oder der entsprechenden Leukobase A 4



beruht, wobei:

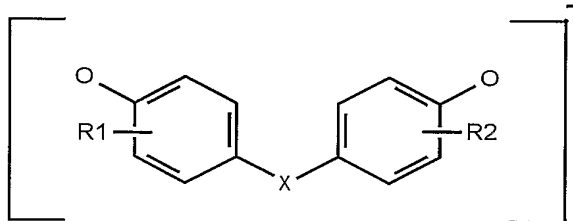
X  $\text{CR}^8$ ,  $\text{SiR}^8$ ,  $\text{GeR}^8$ ,  $\text{SnR}^8$ ,  $\text{PbR}^8$ , N, P und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl;

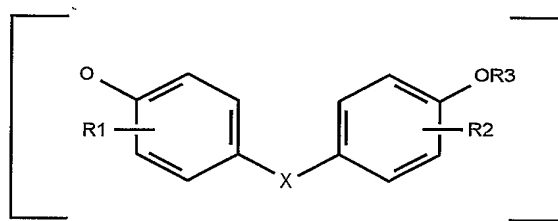
Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25

Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

15. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 5 oder der entsprechenden Leukobase A 6



A 5



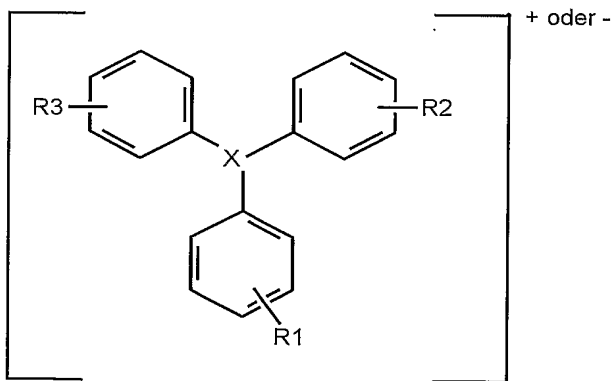
A 6

beruht, wobei:

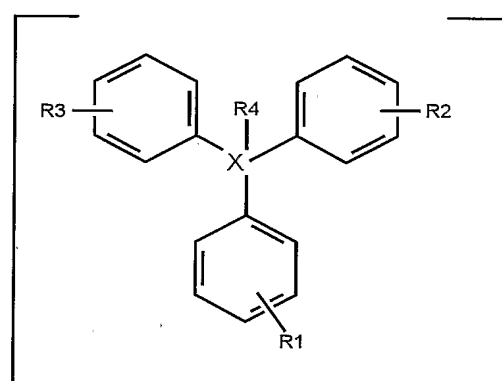
X  $\text{CR}^4$ ,  $\text{SiR}^4$ ,  $\text{GeR}^4$ ,  $\text{SnR}^4$ ,  $\text{PbR}^4$ , N, P, S und

R1, R2, R3, R<sup>4</sup> z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

16. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 7 oder der entsprechenden Leukobase A 8



A 7



A 8

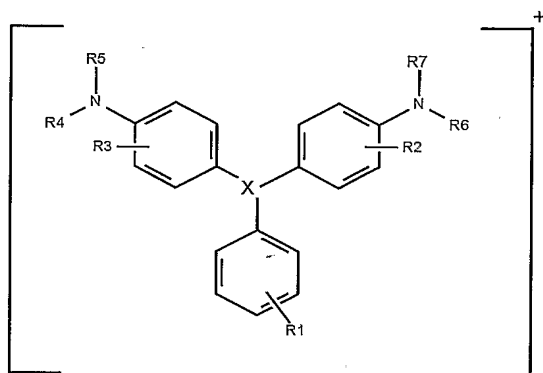
beruht, wobei:

X C, Si, Ge, Sn, Pb, S und

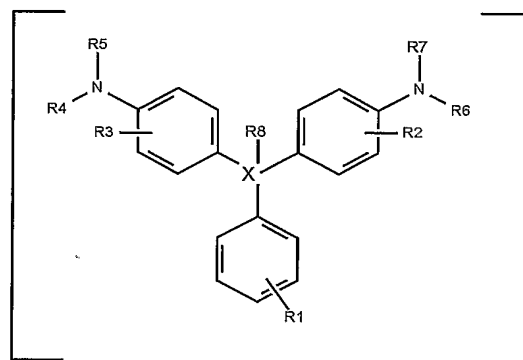
R1, R2, R3 und R4 z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B.

Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

17. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 9 oder der entsprechenden Leukobase A 10



A 9



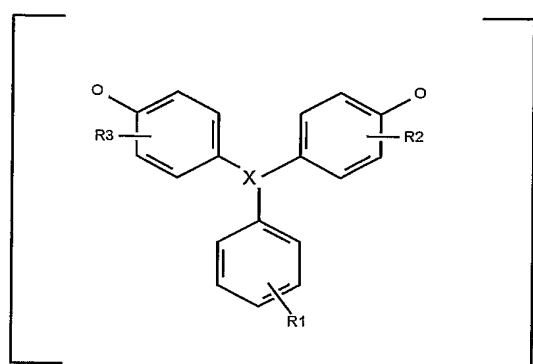
A 10

beruht, wobei:

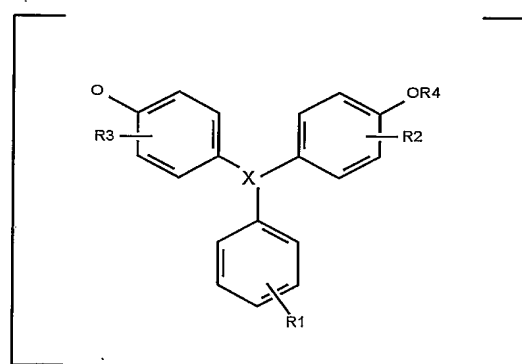
X C, Si, Ge, Sn, Pb und

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

18. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 11 oder der entsprechenden Leukobase A 12



A 11



A 12

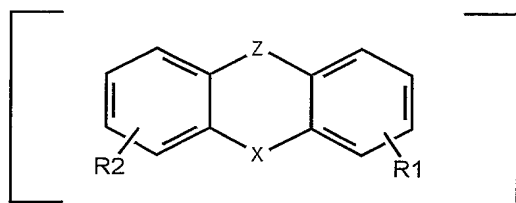


beruht, wobei:

X C, Si, Ge, Sn, Pb und

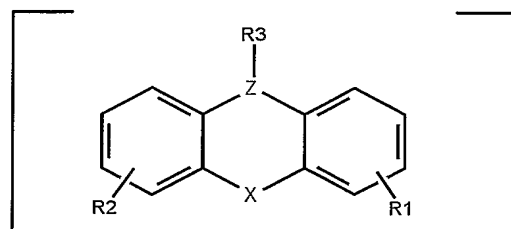
R1, R2, R3, R4 z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

19. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 18, bei dem die chemisch stabile Verbindung C.I. Basic Yellow 37 (C.I. 41001) oder ein anderer Diphenylmethanfarbstoff mit bekanntem Gegenanion ist.
20. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 18, bei dem die chemisch stabile Verbindung C.I. Basic Green 4 (C.I. 42000) oder ein anderes Diaminoderivat der Triphenylmethanfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.
21. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 18, bei dem die chemisch stabile Verbindung C.I. Basic Red 9 (C.I. 42500) oder ein anderes Triaminoderivat der Triphenylmethanfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.
22. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 18, bei dem die chemisch stabile Verbindung Phenylene Blue (C.I. 49400) oder ein anderer Indaminfarbstoff mit bekanntem Gegenanion ist.
23. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 18, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 13 oder der entsprechenden Leukobase A 14



A 13

+ oder -



A 14

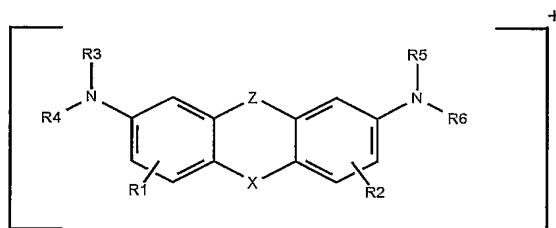
beruht, wobei:

X und Z jeweils CR<sup>4</sup>, O, S, N, NR<sup>5</sup> sind oder eine direkte Bindung zwischen den beiden

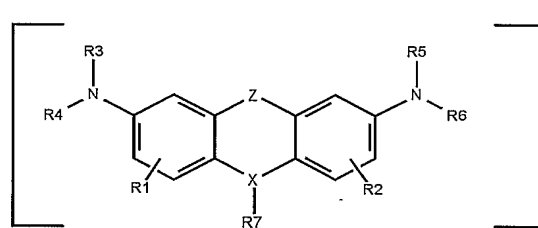
Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

24. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 23, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 15 oder der entsprechenden Leukobase A 16



A 15



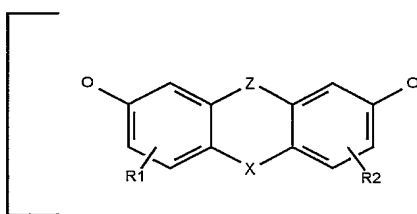
A 16

beruht, wobei:

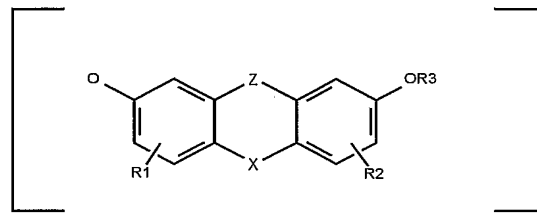
X und Z jeweils CR<sup>8</sup>, O, S, N, NR<sup>9</sup> sind oder eine direkte Bindung zwischen den beiden Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

25. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 24, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 17 oder der entsprechenden Leukobase A 18



A 17

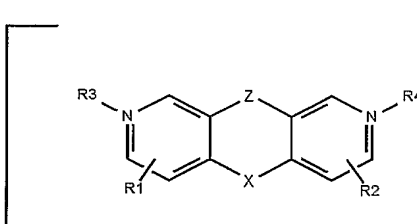


A 18

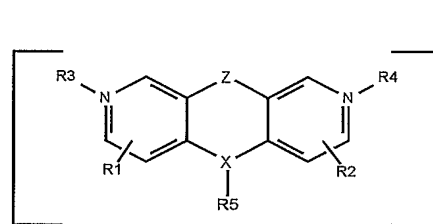
beruht, wobei:

X und Z jeweils  $CR^4$ , O, S, N,  $NR^5$  sind oder eine direkte Bindung zwischen den beiden Phenylringen der Verbindung ohne ein weiteres Atom bedeuten, und  
 R1, R2, R3,  $R^4$  und  $R^5$  z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

26. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 22, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur A 19 oder der entsprechenden Leukobase A 20



A 19

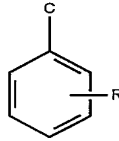


A 20

beruht, wobei:

X und Z jeweils  $CR^6$ , O, S, N,  $NR^7$  und  
 R1, R2, R3, R4, R5,  $R^6$  und  $R^7$  z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

27. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 23 bis 26, bei dem X



ist, wobei R Wasserstoff, Sauerstoff, Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome ist, die einen kondensierten Ring bilden.

28. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung Pyronine B (C.I. 45010), C.I. Basic Red 11 (C.I. 45050), Saccharein (C.I. 45070), Rosamine (C.I. 45090), Rhodamine B (C.I. 45175) oder ein anderes Diaminoderivat der Xanthenfarbstoffe mit bekanntem Gegenanion ist.

29. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung Coerulein B (C.I. 45500) oder ein anderes Dihydroxyderivat der Xanthenfarbstoffe mit bekanntem Gegenion ist.

30. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung Acriflavine (C.I. 46000) oder ein anderes Diaminoderivat des Acridins mit bekanntem Gegenion ist.

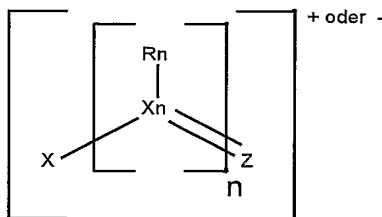
31. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung Phenosafranine (C.I. 50200) oder ein anderer Azinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

32. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung C. I. Basic Blue 3 (C.I. 51004) oder ein anderer Oxazinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.

33. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 27, bei dem die chemisch stabile Verbindung Lauth's Violet (C.I. 52000) oder ein anderer Thiazinfarbstoff

mit bekanntem Gegenion ist.

34. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 12, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur



beruht, wobei

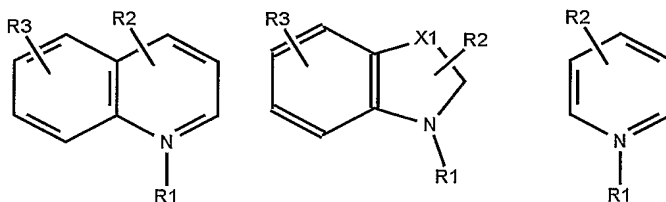
$n$  eine natürliche Zahl,

$X$  und  $Z$  jeweils  $NR^1$ ,  $S$  oder  $BR^2$  als Heteroatom in einem ein- oder mehrkernigen Heterozyklus,

$X_n$  jeweils  $N$  oder  $CR^3$  und

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R_n$  z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

35. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach Anspruch 34, bei dem  $X$  und  $Z$  jeweils einzeln auf einem Element der Gruppe



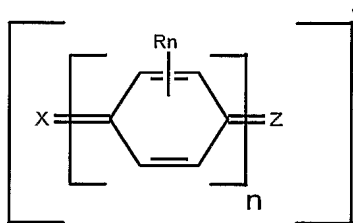
beruhen, wobei

$X_1$  jeweils  $CR^4R^5$ ,  $NR^6$ ,  $O$  oder  $S$  und

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  z.B. jeweils ein oder mehrere: Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B. Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring

bilden.

36. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 35, bei dem die chemisch stabile Verbindung N,N'-dialkyl cyanine oder N,N'-dialkyl thiacyanocyanine oder ein anderer Methin- oder Polymethinfarbstoff mit bekanntem Gegenion ist.
37. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 12, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur



beruht, wobei

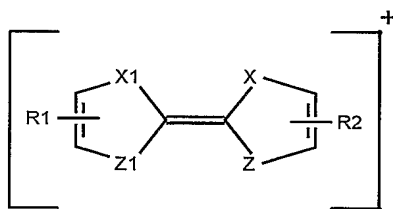
n eine natürliche Zahl,

X und Z jeweils O, C(CN)<sub>2</sub>, N-CN und

R<sub>n</sub> z.B. jeweils ein oder mehrere: bekannte elektronenziehende Gruppen, Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B.

Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxyl, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

38. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 11 bis 12, bei dem die molekulare Gruppe A auf der Struktur



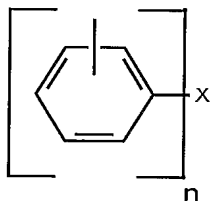
beruht, wobei

X, X<sub>1</sub>, Z und Z<sub>1</sub> jeweils S oder Se und

R z.B. jeweils ein oder mehrere: bekannte elektronenschiebende Gruppen, Wasserstoff; Sauerstoff; Halogene, z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Iod; Hydroxyl; Aminyl, z.B.

Diphenylaminyl, Diethylaminyl; Aliphate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl, Ethyl, Carboxyl; Alkoxy, z.B. Methoxy; Cyan; Nitro; Sulfonsäure und ihre Salze; Aryl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen, z.B. Phenyl, Pyridyl oder Naphtyl oder diejenigen Atome sind, die einen kondensierten Ring bilden.

39. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die organische molekulare Gruppe A auf der Struktur

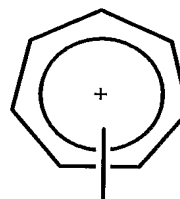


beruht, wobei X gleich C, N, Si oder P und n gleich 3 für X=C oder Si bzw. n=2 für X=N oder P ist.

40. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die organische molekulare Gruppe A auf den Strukturen A 21 oder A 22



A 21



A 22

beruht.

41. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 40, bei dem die Verbindung formal positiv geladenen Stickstoff (azonia, ammonium), Sauerstoff (oxonia, oxonium), Phosphor (phosphonia, phosphonium), Schwefel (thionia, sulfonium) und/ oder formal negativ geladenes Bor (boranuida, borate) enthält.
42. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 41, bei dem die Verbindung eine Metallkomplexverbindung ist.

43. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 42, bei dem eine oder mehrerer molekulare Gruppen A mit einer oder mehreren Diazogruppen  $\text{---}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$  verbunden sind.
44. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 43, bei dem eine oder mehrere molekulare Gruppen A eine oder mehrere  $\text{---SO}_3^-$  Gruppen enthalten.
45. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 43, bei dem eine oder mehrere molekulare Gruppen A eine oder mehrere Ammonium-, Immonium-, Sulfonium-, Hydrazinium- oder Thiouroniumgruppen enthalten.
46. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 42, bei dem der Komplex aus einem organischen Molekül A und einem Molekül B so beschaffen ist, dass B für die gewünschten Majoritätladungsträger kein Trap in der zu dotierenden Matrix M bildet.
47. Dotiertes organisches Halbleitermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 46, bei dem das zu dotierende Halbleitermaterial selbst eine Materialmischung ist.
48. Verfahren zur Herstellung von dotierten organischen Halbleitermaterialien mit erhöhter Ladungsträgerdichte und erhöhter effektiver Ladungsträgerbeweglichkeit, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine chemische Verbindung einer oder mehrerer organischer molekularer Gruppen A mit mindestens einem weiteren Verbindungspartner B durch Verdampfen im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre, entweder durch gleichzeitiges Verdampfen mit dem organischen Halbleitermaterial oder durch aufeinanderfolgendes Verdampfen und nachfolgendes Eindiffundieren des Dotanden abgeschieden wird, wobei die gewünschte Dotierwirkung durch Abspaltung mindestens einer organischen molekularen Gruppe A aus der chemischen Verbindung, hervorgerufen durch mindestens eine molekulare Gruppe A oder durch das Produkt einer Reaktion des Verbindungspartners A mit einem anderen Atom oder Molekül, erhalten wird.
49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung in die Bestandteile A und B erst nach Einbringen in das zu dotierende Halbleitermaterial erfolgt.



50. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung in der präparierten Schicht und/oder die Entfernung des Bestandteils B aus der präparierten Schicht unterstützt wird.
51. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Zuführung von Wärme unterstützt wird.
52. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch optische Anregung im Absorptionsbereich der Schicht unterstützt wird.
53. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Exposition der Schicht mit molekularem oder atomarem Wasserstoff oder Wasserstoffionen oder molekularem oder atomarem Sauerstoff oder Sauerstoffionen unterstützt wird.
54. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Zuführung eines weiteren Reaktionspartners, der in der Schicht mit dem Bestandteil B derart reagiert, dass das Reaktionsprodukt leichter flüchtig ist.
55. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil B in der Schicht mit einem dritten Stoff oder einem Molekül der Matrix derart reagiert, dass das Reaktionsprodukt ein Antitrap für die gewünschten Majoritätsladungsträger bildet oder leicht aus der Schicht entfernbar ist.
56. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Behandlung der chemischen Verbindung in der Gasphase während des Verdampfens unterstützt wird.
57. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch optische Anregung unterstützt wird.

58. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch die Ablenkung eines geladenen Bestandteils B oder des geladenen Bestandteils B durch ein elektrisches oder magnetisches Feld erfolgt.
59. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch ein starkes elektrisches Feld während des Verdampfungsprozesses erfolgt.
60. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B in der festen Phase in der Aufdampfquelle unterstützt wird.
61. Verfahren nach einem der Ansprüche 48, 56 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch während des Aufdampfprozesses zugeführte Wärme unterstützt wird, wobei die Wärmezufuhr entweder im festen oder flüssigen Zustand der chemischen Verbindung und/oder in der Gasphase erfolgt.
62. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch optische Anregung unterstützt wird.
63. Verfahren nach einem der Ansprüche 48, 56 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Adsorption des Dampfes an einer reaktiven Oberfläche und darauffolgende erneute Desorption unterstützt wird.
64. Verfahren nach einem der Ansprüche 48, 56 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Adsorption des Dampfes an einer katalytischen Oberfläche und darauffolgende erneute Desorption unterstützt wird.

65. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch Beleuchtung der Verbindung mit intensiven Laserlicht unterstützt wird.
66. Verfahren nach einem der Ansprüche 48, 56 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung und/oder die Entfernung des Bestandteils B durch die Einwirkung eines Plasmas während des Aufdampfprozesses unterstützt wird.
67. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Verbindung in einer Verdampferquelle mit einem dritten Stoff reagiert, und eines oder mehrere der Reaktionsprodukte zur Dotierung benutzt wird.
68. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Verbindung in einer Verdampferquelle mit einem Katalysator in Wechselwirkung gebracht wird.
69. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 und 60, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung der chemischen Verbindung in einer Verdampferquelle durch einen elektrochemischen Prozess an einer geeigneten Elektrode unterstützt wird.
70. Verwendung eines dotierten organischen Halbleitermaterial, aufweisend eine erhöhte Ladungsträgerdichte und effektive Ladungsträgerbeweglichkeit, erhalten durch Dotierung eines organischen Halbleitermaterials mit einer chemischen Verbindung einer oder mehrerer organischer molekularer Gruppen A mit mindestens einem weiteren Verbindungspartner B, wobei die gewünschte Dotierwirkung durch Abspaltung mindestens einer organischen molekularen Gruppe A aus der der chemischen Verbindung, hervorgerufen durch die molekulare Gruppe A oder durch das Produkt einer Reaktion des Verbindungspartners A mit einem anderen Atom oder Molekül, erreicht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organische Halbleitermaterial als funktionelle Schicht in organischen Solarzellen, in organischen Leuchtdioden, in organischen Feldeffekttransistoren, in integrierten organischen Schaltungen und in organischen Lasern verwendet wird.